

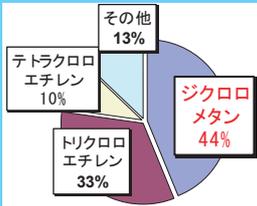
# 冷却フィンを用いた除去液噴霧方式による 排気ガス中ジクロロメタン(DCM)除去処理装置の開発

慶應義塾大学理工学部・環境化学研究室

## 概要

揮発性有機化合物(VOC)は、塗装・印刷工場における洗浄剤や溶剤として主に使用され年間約3.7万トンが排出されている。

中でもジクロロメタン(DCM)はVOC排出量の44%を占めている。



環境省、揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ報告書, 2012

VOCは大気汚染の原因物質であるだけでなく発ガン性も報告されている有害物質である

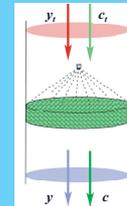
## 現在の排気ガス中DCM除去法に関する問題点と解決策

- ・**吸着法**(活性炭フィルター)  
→DCMは沸点が40℃と非常に低く分子量も小さいため吸着剤ではほとんど除去できない
- ・**冷却凝縮法**  
→処理量が実際の工場からの排気ガスの数十分の一しかなく、コスト的に現実的な方法ではない

### 除去液による吸収除去

様々な溶媒から除去に適した溶媒を選択でき除去液による連続的な除去が可能である

## 並流条件におけるガス吸収プロセスの概略と理想除去効率



- 気液間の物質収支  
 $Q(y_i - y) = L(c - c_i)$   
 $L$ : 除去液流量 [L/min]  $Q$ : 通気流量 [m³/min]
- 気液間の平衡関係(ヘンリーの法則)  
 $y = H \cdot c$   
 $H$ : ヘンリー定数 [cm³/mol]

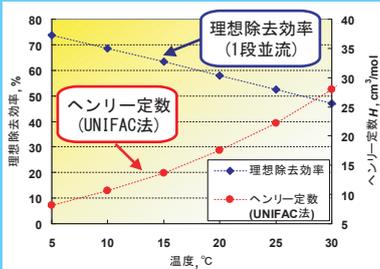
理想除去効率

$$I.R.E. [\%] = \frac{RT}{P_0 H Q} \times 100 \left( 1 + \frac{RT}{P_0 H Q} \right)^{-1}$$

$R$ : 気体定数 [J/mol·K]  $T$ : 温度 [K]  $P_0$ : 圧力 [kPa]

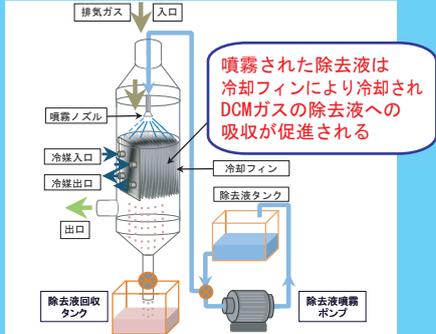
$y_i$ : 塔頂気相VOC濃度  
 $c_i$ : 塔頂液相VOC濃度  
 $y$ : 塔底気相VOC濃度  
 $c$ : 塔底液相VOC濃度

## DCM/TEGDME系のヘンリー定数及び理想除去効率と温度との関係



温度が低いほどヘンリー定数が小さく理想除去効率が高くなる

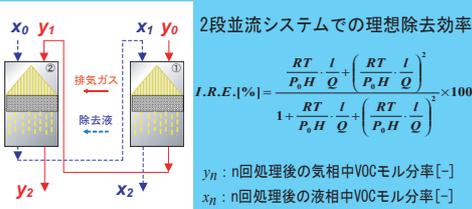
## 冷却フィンを用いた、除去液噴霧による排気ガス中DCM除去処理装置の概略図



## ガス吸収の各充填物の仕様比較

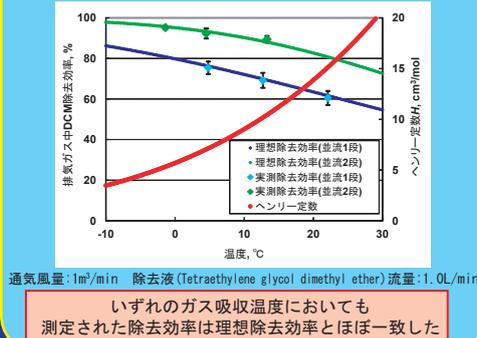
	冷却フィン	ラシヒリング	PUF MF-20
空除率, %	80	74	97
比表面積, m²/m³	980	297	1490
重量, kg/m³	368	602	30

## 2段並流システムのご概念図

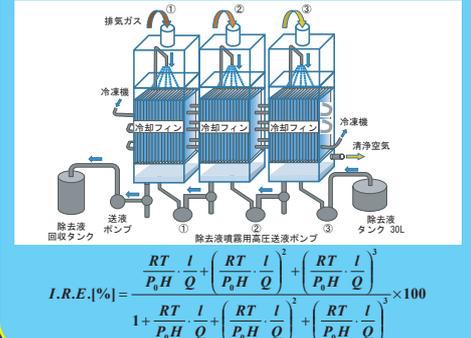


除去液使用量を抑えつつ、各段における気液の濃度差を効率的に生み出す

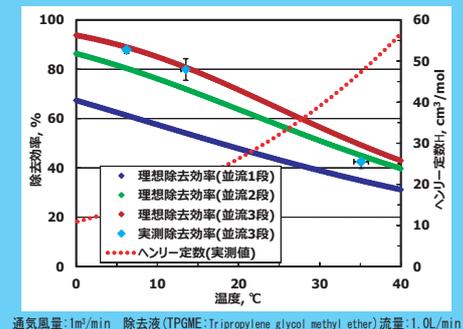
## 冷却フィンを用いた除去処理装置によるDCM除去実験における温度と除去効率の関係



## 3段並流システムでの冷却フィンを用いたVOC除去処理装置の概略図



## 冷却フィンを用いた除去処理装置によるDCM除去実験における温度と除去効率との関係



## 冷却フィンの冷却能力

装置に導入前後で排気ガスと除去液から取り除かれた熱量の合計が、冷却フィンの持つ冷却能力に等しい

	排気1段目	排気2段目	排気3段目	Total
入口	19.9 ± 0.2 (n=13)	9.3 ± 0.1 (n=13)	20.9 ± 0.1 (n=4)	
出口	9.3 ± 0.1 (n=13)	9.0 ± 0.1 (n=13)	9.2 ± 0.1 (n=13)	
冷却熱量, W	903	24	1004	1931

通気流量: 1m³/min 除去液 (TPGME) 流量: 1.1L/min 湿度: 75.1 ± 1.0% (n=55)  
除去液 (Tripropylene glycol methyl ether) 比熱: 2.1 [J/g·K]

## まとめ

- ・ 沸点が40℃であるDCMを排気ガス中から効率的に除去するため、冷却フィンを用いた除去液噴霧方式による排気ガス中DCMの除去処理装置を開発した。
- ・ 熱交換器として用いられている冷却フィンは、一般的な充填物であるラシヒリングと比較して約9%高い空除率と約3.3倍のガス吸収面積を持ち、重量を約40%軽減出来た。
- ・ 3段並流システムでの冷却フィンを用いた排気ガス中DCM除去処理装置により、ガス吸収温度を8.1℃に冷却しDCM除去効率は93.1 ± 1.6%となり、理想除去効率とほぼ一致した。
- ・ 同様の装置を用いて排気ガス中TCE除去実験を行ったところガス吸収温度8.1℃において、TCE除去効率は98.8 ± 0.6%となり、理想除去効率とほぼ一致した。



# ハイブリット型冷却管を用いた VOCC(Volatile Organochlorine Compounds)の 冷却凝縮による回収装置の開発

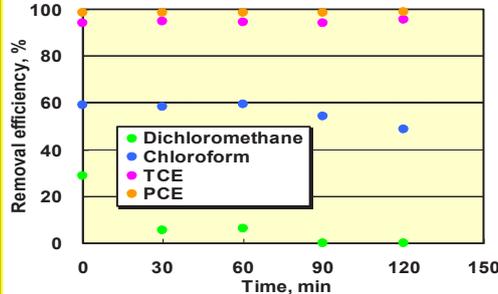
慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

## 7種の揮発性有機塩素化合物(VOCC)の物理化学的性質

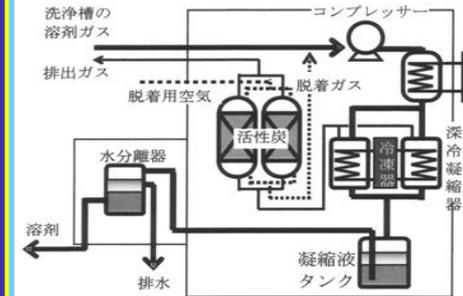
化学物質名	分子量, g/mol	沸点, °C	引火点, °C	凝固点, °C	蒸気圧, Pa	管理濃度, ppm
						日本 アメリカ
1 ジクロロメタン (二塩化メチレン)	85	40	なし	-97	47400 (20°C)	50 25
2 1,2-ジクロロエタン (二塩化エチレン)	99	84	13	-36	10500 (25°C)	10 1
3 1,2-ジクロロプロパン	113	96	16	-100	27900 (20°C)	1 10
4 1,3-ジクロロプロパン	113	121	21	-100	2400 (25°C)	未設定 未設定
5 1,1,1-トリクロロエタン	133	74	なし	-33	16500 (25°C)	200 350
6 トリクロロエチレン	131	87	なし	-85	7700 (20°C)	10 100
7 テトラクロロエチレン	166	121	なし	-22	2500 (25°C)	50 100

\*1,2 ジクロロプロパンの管理濃度については  
2013年5月14日に産業衛生学会が暫定的に定めたもの

## 活性炭繊維フィルターを用いた 平行板型拡散スクラバーによるVOCC 除去効率

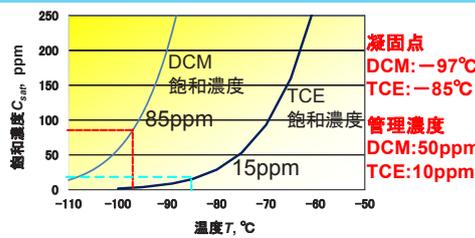


## 圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス 回収装置の概略図



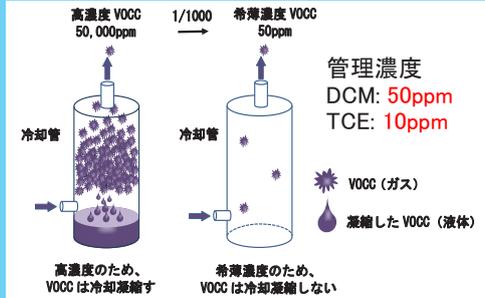
平成16年環境技術実践モデル事業 VOC 処理技術分野  
実証試験結果報告書環境省(2005)

## Riedel 式によって算出された各温度に 対する DCM, TCE 飽和濃度



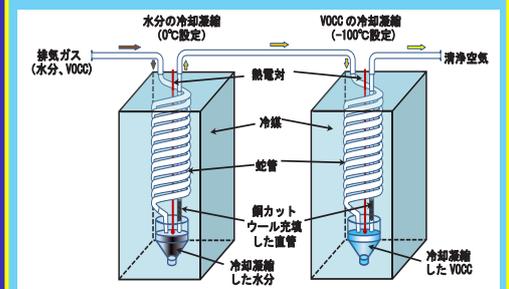
凝固点よりもさらに低温にしなければ  
管理濃度を達成することはできない

## VOCC の希薄濃度における 冷却凝縮の概略図



希薄濃度 VOCC を冷却凝縮するには  
凝縮の場が必要

## ハイブリット冷却管による排気ガス中 水分と VOCC の二段冷却凝縮装置

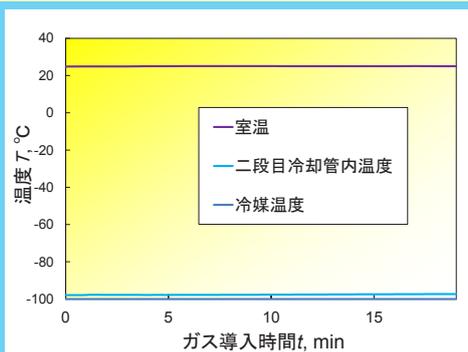


## ハイブリット型 VOCC 冷却管



蛇管で大部分の VOCC を冷却凝縮し  
銅カットウールを充填した直管で  
希薄濃度 VOCC を凝縮する

## ハイブリット型 VOCC 冷却管による 冷却実験の各温度の測定結果



## DCM 冷却凝縮実験における充填物の 有無による比較実験

銅カットウール	冷却凝縮温度 T, °C	冷却管内 DCM ガス濃度, ppm		DCM 凝縮率, %	DCM 理論飽和濃度 C <sub>SAT</sub> , ppm	C <sub>OUT</sub> /C <sub>SAT</sub>
		入口 C <sub>in</sub>	出口 C <sub>out</sub>			
無	-96.1	21557	61±6	99.72	101	0.6
	±1.2 (n=115)	±1997 (n=4)				
無	-97.3	20202	75±14	99.63	84	0.9
	±0.4 (n=115)	±751 (n=4)				
13.8 g	-96.4	17710	28±4	99.84	92	0.3
	±0.2 (n=115)	±120 (n=4)				
13.8 g	-97.3	19077	25±5	99.87	83	0.3
	±0.4 (n=115)	±1308 (n=4)				

## TCE 冷却凝縮実験における充填物の 有無による比較実験

銅カットウール	冷却凝縮温度 T, °C	冷却管内 TCE ガス濃度, ppm		TCE 凝縮率, %	TCE 理論飽和濃度 C <sub>SAT</sub> , ppm	C <sub>OUT</sub> /C <sub>SAT</sub>
		入口 C <sub>in</sub>	出口 C <sub>out</sub>			
無	-96.1	30155	9±4	99.97	3	3.0
	±1.2 (n=115)	±1215 (n=4)				
無	-97.3	32229	18±7	99.94	3	6.0
	±0.4 (n=115)	±4392 (n=4)				
13.8 g	-96.4	24556	2±0.2	99.99	3	0.7
	±0.2 (n=115)	±1284 (n=4)				
13.8 g	-97.3	32229	2±1.0	99.99	3	0.7
	±0.4 (n=115)	±4392 (n=4)				

銅カットウールの充填効果が確かめられた

## DCM 冷却凝縮実験における 充填量による比較実験

銅カットウール, g	冷却凝縮温度 T, °C	冷却管内 DCM ガス濃度, ppm		DCM 凝縮率, %	DCM 理論飽和濃度 C <sub>SAT</sub> , ppm	C <sub>OUT</sub> /C <sub>SAT</sub>
		入口 C <sub>in</sub>	出口 C <sub>out</sub>			
13.8	-96.4	17710	28±4	99.84	92	0.3
	±0.2 (n=115)	±120 (n=4)				
13.8	-97.3	19077	25±5	99.87	83	0.3
	±0.4 (n=115)	±1308 (n=4)				
6.9	-97.8	19539	28±3	99.86	77	0.4
	±0.2 (n=115)	±1404 (n=4)				
6.9	-98.1±0.2	23935	22±5	99.91	74	0.3
	(n=115)	±2804 (n=4)				

## まとめ

- 銅製蛇管の冷却管を用いて、冷却温度：-97°C、空気流量：7L/min で、排気ガス中数万 ppm レベルの DCM と TCE を 99% 以上の効率で冷却凝縮して回収することができた。
- しかしながら、銅製蛇管の冷却管では、冷却温度：-97°C においても冷却管出口での排気ガス中 DCM と TCE 濃度は、許容濃度 (DCM : 50ppm、TCE : 10ppm) 以下に冷却凝縮することはできなかった。
- そこで、蛇管と銅カットウールを充填した直管を組合せたハイブリット型冷却管を用いて、冷却温度：-97°C、空気流量：7L/min で、排気ガス中数万 ppm レベルの DCM と TCE とを冷却凝縮を行った場合、冷却管出口での排気ガス中 DCM と TCE 濃度は、許容濃度 (DCM : 50ppm、TCE : 10ppm) 以下となった。
- 100ppm 以下の希薄な VOCC を更に効率良く冷却凝縮を行うには、冷却管内に銅カットウールを充填する効果が認められた。



# 空気流動真空蒸発法による VOCC(Volatile Organochlorine Compounds)ガスを 吸収した廃溶剤再生装置の開発

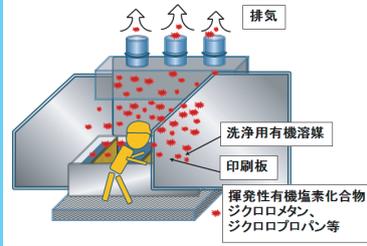
慶應義塾大学理工学部・環境化学研究室

## 7種の揮発性有機塩素化合物(VOCC)の物理化学的性質

化学物質名	分子量, g/mol	沸点, °C	引火点, °C	蒸気圧, Pa	許容濃度, ppm	
					日本	アメリカ
1 ジクロロメタン (二塩化メチレン)	85	40	なし	47400 (20°C)	50	25
2 1,2-ジクロロエタン (二塩化エチレン)	99	84	13	10500 (25°C)	10	1
3 1,2-ジクロロプロパン	113	96	16	27900 (20°C)	1	10
4 1,3-ジクロロプロパン	113	121	21	2400 (25°C)	未設定	未設定
5 1,1,1-トリクロロエタン	133	74	なし	16500 (25°C)	200	350
6 トリクロロエチレン	131	87	なし	7700 (20°C)	10	100
7 テトラクロロエチレン	166	121	なし	2500 (25°C)	50	100

\*1,2-ジクロロプロパンの許容濃度については2013年5月14日に産業衛生学会が暫定的に定めたもの。

## インク洗浄の過程で使用される DCM(Dichloromethane)



近年、印刷会社従業員が多数胆管癌を発症するという労働災害が発生した。この原因とされるのが、インク洗浄の過程で使用されるジクロロメタンやジクロロプロパンである。

## 従来のDCM除去処理技術の問題点

### 冷却凝縮によるDCM回収法

⇒処理風量が数百L/minと小さく、実際の数m<sup>3</sup>/minの風量を処理するため、大量のエネルギーコストがかかる

### 活性炭を用いたDCM吸着除去法

⇒分子量が小さく、沸点が40°Cと低いため活性炭による吸着が一般的に困難である

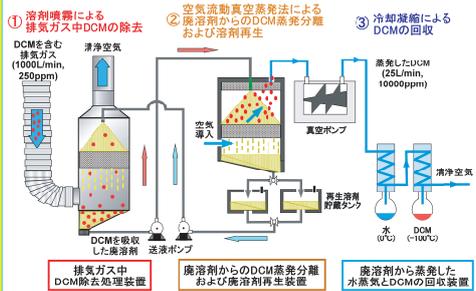
現在、DCMを有効に除去する技術がなく、除去処理技術の開発が急務となっている。

## 循環効率的なDCM除去処理システムに最適な溶媒の選定

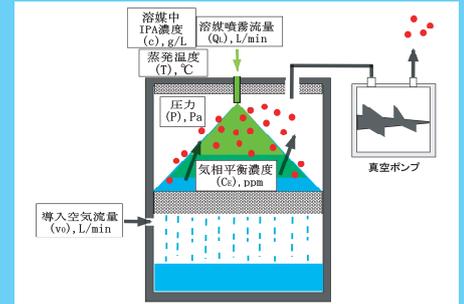
化学物質名	溶剤に対するDCMのヘンリー定数 <sup>1)</sup>		沸点, °C	分子量, g/mol	粘度 <sup>2)</sup> , mPa·s	引火点, °C	健康有害性
	H <sub>1</sub> , cm <sup>3</sup> /mol	H <sub>2</sub> , cm <sup>3</sup> /mol					
エチレングリコール	62.5	197	62	16.1	111	有	
エチレングリコールモノメチルエーテル	44.7	171	118	3.5	60	有	
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	27.3	194	120	4.1	93	有	
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	37.2	230	162	6.6	116	有	
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	26.9	249	164	8.3	118		
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	31.9	188	148	4.1	74		
トリプロピレングリコールモノメチルエーテル	32.2	241	206	5.3	113		
テトラエチレングリコールジメチルエーテル	22.3	275	222	3.8	141		
3-メトキシ-2-メチル-1-ブタノール	37.3	174	118	6.2	68		

- 20°CにおけるUNIFAC法による計算値
- 25°Cにおける値

## 循環効率的なDCM除去処理システムの概略図



## 空気流動真空蒸発法によるDCMを含んだ除去液(溶媒)再生実験の概略図



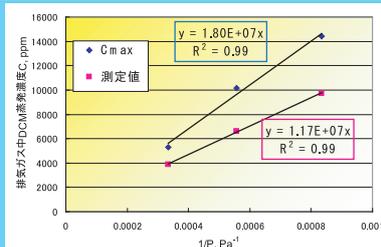
## 各導入空気流量における溶剤(TEGDME)中DCM蒸発分離実験からのDCM蒸発濃度およびDCM回収率

導入空気流量, vo, L/min	圧力, Pa	蒸発温度, °C (n=120)	DCM蒸発濃度, C, ppm (n=4)	DCM回収率, y, % (n=4)
7 <sup>-1</sup>	1200	25.8 ± 0.6	11202 ± 421	67.6 ± 2.5
10 <sup>-2</sup>	1700	26.2 ± 0.7	6630 ± 419	65.1 ± 4.1
19 <sup>-3</sup>	2800	26.8 ± 0.5	3895 ± 229	73.4 ± 4.3

TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether)  
測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU製)  
溶剤噴霧流量(Qs): 0.35L/min

- \*1溶剤(TEGDME)中DCM濃度(c): 1.15g/L
- \*2溶剤(TEGDME)中DCM濃度(c): 1.01g/L
- \*3溶剤(TEGDME)中DCM濃度(c): 1.01g/L

## 溶剤(TEGDME)中DCM蒸発分離実験における真空容器圧力の逆数(1/P)と排気ガス中DCM濃度(C)の関係



測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU製) 溶剤中DCM濃度: 1.0g/L  
溶剤噴霧流量: 0.35L/min 圧力: 1200, 1700, 2800Pa  
導入空気流量: 7, 10, 19L/min 蒸発温度: 26.3 ± 0.4°C

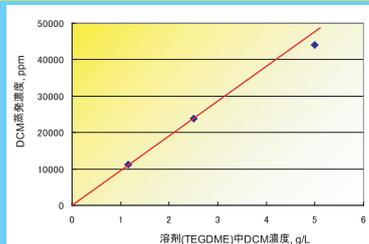
## DCM回収率(y)に影響を与える各パラメータ

$$y = \frac{P_{sat} \times \beta \times X \times 84.9}{24.45} \times \frac{v_0}{P} \times \frac{1}{Q_s \times c} \times 100$$

y[%]: DCM理論回収率 P<sub>sat</sub>[Pa]: 飽和蒸気圧 β[-]: 蒸発係数 X[-]: モル分率 84.9[g/mol]: DCMの分子量 v<sub>0</sub>[L/min]: 導入空気流量 P[Pa]: 圧力 24.45[L/mol]: 25°Cにおける1molの気体体積 c[g/L]: 溶剤中DCM濃度 Q<sub>s</sub>[L/min]: 溶剤噴霧流量

これらのパラメーターを基にして装置の設計、スケールアップが可能となる。

## 溶剤(TEGDME)中DCM蒸発分離実験における溶剤中DCM濃度(c)とDCM蒸発濃度(C)の関係



測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU製)  
溶剤(TEGDME)中DCM濃度: 1) 1.15g/L, 2) 2.50g/L, 3) 5.01g/L  
導入空気流量: 7L/min 圧力: 1200Pa  
蒸発温度: 26.0 ± 0.2°C 溶剤噴霧流量: 0.35L/min

## VOCC冷却凝縮用二段目冷却管によるDCMの凝縮率

実験時間, min	冷却管入口 DCMガス濃度		DCM凝縮率, y, %
	C <sub>1</sub> , ppm	C <sub>2</sub> , ppm	
1-5	46339	264	99.4
6-10	56065	403	99.3
11-15	50414	168	99.7
16-20	53260	295	99.4
21-25	55565	162	99.7
26-30	54027	125	99.8
Ave.	52612 ± 3348	236 ± 96	99.6 ± 0.2

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU製)  
溶剤(TEGDME)中DCM濃度: 5.02g/L 冷却温度: -98.1 ± 0.4°C  
導入空気流量: 7L/min 圧力: 1200Pa 溶剤噴霧流量: 0.40L/min

## まとめ

⇒溶剤の選定において、DCMの溶解性、DCMとの沸点差、粘度、引火点、有害性を検討した結果、高沸点グリコールのTEGDMEが最適であった。  
⇒理論的考察によって、廃溶剤からの蒸発分離するDCM回収率は蒸発温度、真空ポンプ性能に比例し、DCM導入量に反比例することが判った。  
⇒TEGDME溶剤中DCM濃度1.15g/L、導入空気流量7L/min、圧力1200Pa、蒸発温度25.8°C、溶剤噴霧流量0.35L/minの場合、DCM蒸発濃度は11202ppmであり、TEGDME溶剤からDCMが67.6%蒸発分離できた。  
⇒真空ポンプから排気された水蒸気及びDCMを冷却温度0°Cと-100°Cの二段階に設定された冷却管でそれぞれ冷却凝縮して回収した。排気ガス通気流量7L/min、冷却温度-98.1°Cの場合、排気ガス中DCMの冷却凝縮装置による凝縮率は99.6%となった。